Aus dem LXXII. Bande der Sitzb. der k. Akad. der Wissensch. III. Abth. Juni-Heft. Jahrg. 1875.

Über eine neue Art, die Böttger'sche Zuckerprobe anzustellen.

Von **Ernst Brücke**,

wirklichem Mitgliede der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Juni 1875.)

Das Jodwismuthkalium ist in neuerer Zeit zur Ausfällung von Alkaloiden empfohlen worden. Ich habe von demselben noch eine andere Anwendung gemacht.

Es ist bekannt, dass bei der Böttger'schen Zuckerprobe die eintretende Schwärzung nicht nur von reducirtem Wismuthmetall, sondern auch von Schwefelwismuth herrühren kann. Man schützt sich durch eine Gegenprobe gegen Irrthum. Man versetzt einige Kubikcentimeter der zu untersuchenden Flüssigkeit mit Kali, fügt eine kleine Menge von feingepulverter Bleiglätte oder ein paar Tropfen von der Lösung eines Bleisalzes hinzu und kocht. Hatte sich Schwefelwismuth gebildet, so muss sich auch Schwefelblei bilden.

Wenn dies nun aber geschieht, so ist die vollständige Abscheidung der schädlichen Substanz mit den bisherigen Hilfsmitteln keineswegs immer leicht und bequem. Es ist dies um so mehr zu bedauern, als bei Aufsuchung von Zucker im Harne das Wismuth vor dem in der Trommer'schen Probe angewendeten Kupfer den grossen Vorzug hat, dass es von Harnsäure und von Kreatinin nicht reducirt wird.

Im Harne sind es am häufigsten Blut, Eiweiss, Eiter und eiteriger Schleim, welche zur Bildung von Schwefelwismuth Veranlassung geben.

Das Jodwismuthkalium fällt nun, analog dem von mir früher zu ähnlichem Zwecke [1] angewendeten Jodquecksilberkalium das

---

[1] Über eine neue Methode, Dextrin und Glycogen aus thierischen Flüssigkeiten abzuscheiden. Diese Berichte 1871, Bd. 63, Abth. II, S. 214.

Eiweiss und dessen colloide Abkömmlinge. Hierauf gründet sich das von mir eingeschlagene Verfahren.

Man bereitet sich das Reagens durch Auflösen von frisch gefälltem basisch salpetersaurem Wismuthoxyd in heisser Jodkaliumlösung unter Zusatz von Salzsäure [1]. Man säuert die zu untersuchende Flüssigkeit, z. B. den zu untersuchenden Harn, mit Salzsäure an. Man wird bald, wenn man sich das Reagens in grösserer Menge bereitet hat, aus dem Gebrauche lernen, wie viel verdünnte Salzsäure man hinzuzufügen hat; eine zu grosse Menge ist schon deshalb schädlich, weil sie im Verlaufe des Verfahrens neutralisirt werden muss. Anfangs macht man eine Vorprobe mit einer gleichen Menge Wassers, das so weit angesäuert werden muss, dass hineinfallende Tropfen des Reagens es nicht trüben. Der nöthige Säurezusatz ist hier wieder abhängig von der Menge der freien Säure, die schon im Reagens enthalten ist.

Nachdem man die zu untersuchende Flüssigkeit angesäuert hat, fällt man mit dem Reagens aus, wartet einige Minuten, bis sich der Niederschlag zusammengesetzt hat und filtrirt; das Filtrat darf weder durch einen Tropfen verdünnter Salzsäure, noch durch einen Tropfen des Reagens getrübt werden. Hat man sich überzeugt, dass dies nicht der Fall ist, so übersättigt man reichlich mit einer concentrirten Ätzkalilösung, wobei sich ein weisser flockiger Niederschlag von Wismuthoxydhydrat ausscheidet. Man kocht nun ohne zu filtriren und beobachtet, ob Schwärzung durch reducirtes Wismuth eintritt. Es ist dabei nur zweierlei zu beobachten, erstens, dass man hinreichend kocht, da bei den Wismuthproben die Reduction häufig nur schwierig eintritt, zweitens, dass der entstandene weisse Niederschlag nicht zu reichlich sei, so dass er kleine Mengen von reducirtem Metall oder Oxydul verdecken könnte. Ist dies der Fall, so lässt man den Niederschlag, nachdem er entstanden ist, sich absetzen, giesst die klare Flüssigkeit in ein anderes Probierglas über und lässt ihr noch einige Flocken des Niederschlages folgen, weniger oder mehr, je nachdem man die kleinsten Mengen

---

[1] Vergl. Fron: Jodkaliumwismuth als Reagens auf Alkaloide. Chem. Centrbl. 1875. S. 263. Rep. Pharm. 2—325.

von Zucker nachweisen oder nur untersuchen will, ob etwa grössere Zuckermengen vorhanden sind.

Wenn man das hier beschriebene Verfahren auf mit Wasser verdünntes Blut oder mit Wasser verdünntes Hühnereiweiss anwendet, so bekommt man allerdings noch eine geringe Schwärzung, beziehungsweise Graufärbung, aber dieselbe rührt nicht von Schwefelwismuth her, sondern von den vorhandenen geringen Zuckermengen. Ich habe verdünntes Blut in der Hitze coagulirt, den Niederschlag ausgewaschen, in Kali wieder in der Wärme gelöst, die Lösung mit Salzsäure und Jodwismuthkalium ausgefällt, filtrirt, das Filtrat mit Kali übersättigt und gekocht, und nun keine Spur einer Schwärzung erhalten.

Dasselbe Resultat gab mir Wasser, dem Eiter zugesetzt war, nachdem ich die Flüssigkeit in der vorbeschriebenen Weise mit Jodwismuthkalium ausgefällt hatte.

Auch das Vorhandensein von Schwefelalkalien in Substanz beirrt bei diesem Verfahren die Böttger'sche Probe nicht, da das Wismuth zu denjenigen Metallen gehört, die durch Schwefelwasserstoff schon aus saurer Lösung als Schwefelmetalle gefällt werden. Bei hinreichendem Überschuss des Reagens und mässigem Säuregrade geht aller Schwefel der Schwefelalkalien in Schwefelwismuth über und bleibt auf dem Filtrum zurück. Der Überschuss an Reagens darf nicht zu gering sein. Wenn die Probe auch nur noch einen leisen Geruch nach Schwefelwasserstoff zeigt, so schüttele man anhaltend und füge von Zeit zu Zeit kleine Portionen des Reagens hinzu, bis derselbe vollständig verschwunden ist.

Eine endliche Controle darüber, dass das schwarze Pulver, welches man erhalten hat, Wismuthmetall und nicht auch Schwefelwismuth ist, liegt in Folgendem: Man sammelt das Pulver auf einem kleinen glatten Filtrum, wäscht es zusammen, reisst das überflüssige Papier ab, legt den Rest in eine kleine flache Glas- oder Porcellandose, übergiesst ihn mit Salzsäure, die man durch Verdünnen starker, rauchender Salzsäure mit dem gleichen Volum Wasser erhalten hat, und deckt einen gutschliessenden Deckel darauf, an dessen Innenseite ein Stückchen Filtrirpapier haftet, das man an einer Stelle mit einem Tropfen Blei-

lösung befeuchtet hat. Ist Schwefelwismuth vorhanden, so bräunt sich die mit Bleilösung befeuchtete Stelle.

Ich dachte anfangs daran, die Controle auf leichtere Weise zu erhalten. Ich verbrauchte, nachdem ich die Probe mit Kali übersättigt hatte, nur die Hälfte zur Zuckerprobe; die andere Hälfte filtrirte ich, setzte einige Tropfen einer Bleilösung bis zum Entstehen einer mässigen Trübung hinzu und erhitzte, um zu sehen, ob sich Schwefelblei bilde. Es erwies sich aber, dass das Wismuthoxydhydrat in den alkalischen Flüssigkeiten je nach der Anwesenheit anderweitiger Substanzen mehr oder weniger löslich war. Auch ohne Zusatz von Bleilösung schwärzte sich das klare Filtrat beim Kochen und setzte Wismuthmetall ab, das durch den vorhandenen Zucker reducirt worden war.

Es hätte sich dies voraussehen lassen, da man ja weiss, wie grosse Mengen von Wismuth sich z. B. durch weinsaure Salze in alkalischen Flüssigkeiten gelöst erhalten lassen. Hiernach ist auch die Angabe eines allgemein hochgeschätzten Handbuches einzuschränken, welche dem Wismuthoxydhydrat Unlöslichkeit in alkalischen Flüssigkeiten auch bei Anwesenheit organischer Substanzen nachrühmt.

Aus der k. k. Hof- und Staatsdruckerei in Wien.